

T S1/9

1/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010859575 **Image available**

WPI Acc No: 1996-356526/199636

XRAM Acc No: C96-112339

XRPX Acc No: N96-300682

Plasma-assisted deposition of metal oxide thin film - esp to form perovskite-type film on solid electrolyte for fuel cell element.

Patent Assignee: UNIV CURIE PARIS VI P & M (UYPA-N)

Inventor: AMOUROUX J; AVNI R; MIRALAI S F; MORVAN D

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
FR 2729400	A1	19960719	FR 95518	A	19950118	199636 B

Priority Applications (No Type Date): FR 95518 A 19950118

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
FR 2729400	A1	22	C23C-016/40		

Abstract (Basic): FR 2729400 A

A process for depositing a thin film of metal oxide-contg material on a substrate involves (a) placing the substrate (1) in a vacuum chamber (3) communicating with a plasma chamber (12) having a convergent nozzle (16) which discharges into the vacuum chamber through a 2-5 mm diameter outlet opening (17); (c) continuously injecting a small flow of oxygen-contg gas into the plasma chamber and generating a plasma by electromagnetic excitation of the gas; (d) atomising an aq metal-contg soln to produce an aerosol in a carrier gas at a pressure (P2) greater than that (P1) in the vacuum chamber; and (e) sequentially drawing predetermined quantities of the aerosol-loaded carrier gas into the plasma chamber (12) by suction. Also claimed is an appts for carrying out the above process. Further claimed are (i) an opt doped perovskite structure material of formula $\text{La}_x\text{Mn}_y\text{O}_3$ ($x, y = 0.1$ to 1), obtainable by the above process and having a porosity of 30-40% and an electrical conductivity which is 50-300 mhos/cm at 850deg.C and which varies linearly between 550 and 1000deg.C; and (ii) a solid electrolyte fuel cell element including a cathode of the above material (i) deposited on a solid electrolyte substrate.

USE - Esp for depositing a mixed oxide of perovskite structure onto a solid electrolyte to form a fuel cell element.

ADVANTAGE - The process allows high rate (eg 60-80 mu/hr) deposition of adherent thin films eg of LaMnO_3 having well controlled porosity and an electrical conductivity which is better than that of LaMnO_3 thin films obtained by prior art processes.

Dwg.1/3

Title Terms: PLASMA; ASSIST; DEPOSIT; METAL; OXIDE; THIN; FILM; FORM; PEROVSKITE; TYPE; FILM; SOLID; ELECTROLYTIC; FUEL; CELL; ELEMENT

Derwent Class: L03; P42

International Patent Class (Main): C23C-016/40

International Patent Class (Additional): B05D-007/24; C23C-016/44;

C23C-016/56; H01M-008/10

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-E04A; L03-H04D

?

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 729 400

②① N° d'enregistrement national : **95 00518**

⑤① Int Cl⁶ : C 23 C 16/40, 16/44, 16/56, B 05 D 7/24, H 01 M 8/10

①② **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②② Date de dépôt : 18.01.95.

③① Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : 19.07.96 Bulletin 96/29.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : UNIVERSITE PIERRE ET MARIE
CURIE PARIS VI ETABLISSEMENT PUBLIC — FR.

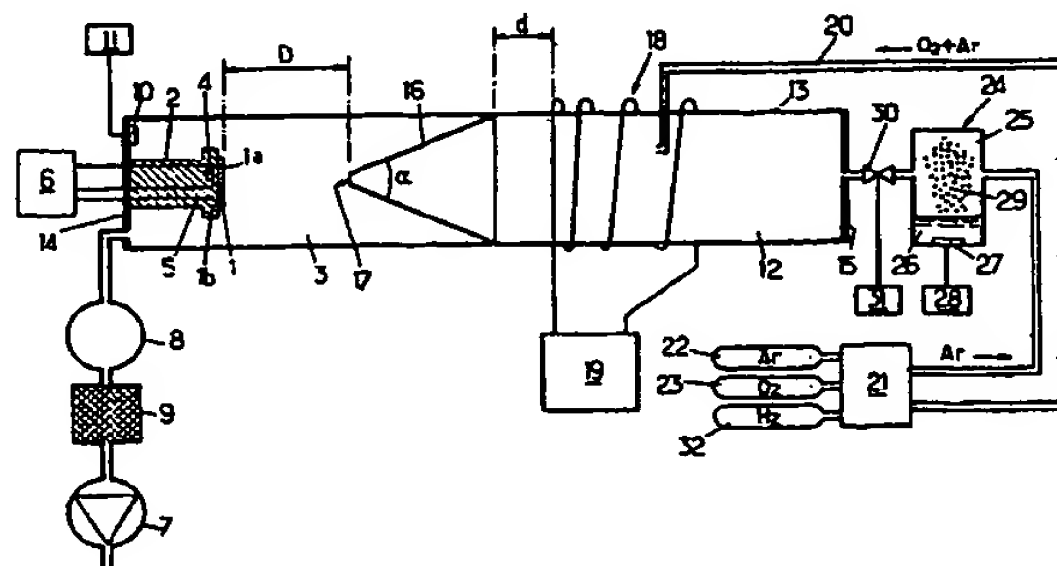
⑦② Inventeur(s) : AMOUROUX JACQUES, MORVAN
DANIEL, AVNI REUVEN et MIRALAI SEYED
FARHAD.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire : CABINET PLASSERAUD.

⑤④ **PROCEDE ET DISPOSITIF POUR DEPOSER UNE COUCHE MINCE D'OXYDE METALLIQUE, MATERIAU AINSI
OBTENU, ET ELEMENT DE PILE A COMBUSTIBLE INCLUANT CE MATERIAU.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé pour déposer sur un substrat (1) une couche mince d'un matériau qui inclut au moins un oxyde d'un élément métallique. Pour cela, on nébulise une solution aqueuse contenant l'élément métallique dans un gaz porteur, et on fait entrer séquentiellement par aspiration le gaz porteur chargé d'aérosol dans une chambre à plasma (12) contenant un plasma riche en oxygène. Cette chambre à plasma présente une tuyère convergente (16) qui communique avec une chambre à vide (3) par un orifice (17) ayant un diamètre compris entre 2 et 5 mm, le substrat étant disposé dans la chambre à vide en face de cet orifice et la chambre à vide étant maintenue à une pression P1 comprise entre 10 et 2000 Pa et inférieure à la pression P2 du gaz porteur.



FR 2 729 400 - A1



PROCEDE ET DISPOSITIF POUR DEPOSER UNE COUCHE MINCE D'OXYDE METALLIQUE, MATERIAU AINSI OBTENU, ET ELEMENT DE PILE A COMBUSTIBLE INCLUANT CE MATERIAU.

5 L'invention est relative à un procédé et à un dispositif pour déposer une couche mince d'oxyde métallique, à un matériau ainsi obtenu, et à un élément de pile à combustible incluant ce matériau.

10 On connaît divers procédés pour déposer sur un substrat une couche mince d'un matériau qui inclut au moins un oxyde d'un élément métallique, notamment lorsque ce matériau est une céramique et plus spécialement un oxyde mixte à structure pérovskite qui est déposé notamment sur un électrolyte solide pour former un élément de pile à combus-
15 tible à électrolyte solide.

Tel qu'entendu ici, le terme "oxyde mixte à structure pérovskite" désigne :

- d'une part des matériaux de formule générale ABO_3 , ou A et B sont deux cations métalliques, ces matériaux
20 présentant généralement une structure sensiblement cubique ayant une maille qui peut être par exemple de l'ordre de 4 Å, le cation A pouvant être notamment du baryum, du potassium, du calcium, du plomb, ou une terre rare, et le cation B pouvant être notamment un élément de transition ou
25 encore une terre rare,

- et d'autre part des matériaux similaires à ceux mentionnés ci-dessus, mais présentant une structure cristalline légèrement déformée par rapport à la structure cubique, et/ou présentant des compositions chimiques différentes de
30 la formule ABO_3 , soit qu'une partie des sites A et/ou B et/ou oxygène soient vides, soit que tous les sites A ne soient pas occupés par le même élément, soit que tous les sites B ne soient pas occupés par le même élément.

35 Parmi les procédés connus permettant de déposer sur un substrat une couche mince du type mentionné ci-dessus, on peut noter en particulier :

- les procédés de pulvérisation à très basse pression, dans lesquels on pulvérise sur le substrat un oxyde mixte qui provient d'une pastille contenant le ou les éléments métalliques, sous une pression de l'ordre de 0,1 Pa (10⁻³ mbar), en chauffant le substrat,

- et les procédés de pulvérisation par plasma thermique, dans lesquels on introduit le ou les éléments métalliques sous forme de poudre dans une chambre à plasma qui contient un plasma oxydant à haute température, à pression atmosphérique ou éventuellement à une pression comprise entre 4 000 et 10 000 Pa, le plasma étant pulvérisé sur le substrat qui est disposé dans une chambre à vide communiquant avec la chambre à plasma.

Le procédé de pulvérisation à très basse pression présente l'inconvénient de nécessiter un vide poussé, et de permettre seulement une faible vitesse de dépôt du matériau sur le substrat, de l'ordre de 1 µm/h.

Par ailleurs, le procédé de pulvérisation par plasma thermique ne permet pas de bien maîtriser la porosité et la composition du matériau déposé, et ne permet pas d'obtenir une adhérence suffisante du matériau déposé sur le substrat.

La présente invention a notamment pour but de pallier ces inconvénients.

A cet effet, l'invention propose un procédé pour déposer sur un substrat une couche mince d'un matériau qui inclut au moins un oxyde d'un élément métallique, ce procédé comprenant les étapes suivantes :

a) placer le substrat dans une chambre à vide qui communique avec une chambre à plasma, cette chambre à plasma présentant une tuyère convergente qui débouche dans la chambre à vide par un orifice de sortie disposé face au substrat, cet orifice de sortie présentant un diamètre compris entre 2 et 5 mm,

b) faire régner dans la chambre à vide une pression P1 comprise entre 10 et 2 000 Pa (0,1 et 20 mbar),

c) injecter continûment dans la chambre à plasma un

faible débit d'un gaz comportant au moins l'élément oxygène ,
et générer un plasma dans ladite chambre à plasma par
excitation électromagnétique de ce gaz,

5 d) nébuliser une solution aqueuse contenant au moins
ledit élément métallique, en générant ainsi un aérosol dans
un gaz porteur qui présente une pression P2 supérieure à la
pression P1 qui règne dans la chambre à vide,

10 e) et faire entrer séquentiellement par aspiration
des quantités prédéterminées du gaz porteur chargé d'aérosol
dans la chambre à plasma.

Dans des modes de réalisation préférés du procédé
selon l'invention, on a recours en outre à l'une et/ou à
l'autre des dispositions suivantes :

15 - le matériau que l'on dépose sur le substrat est un
oxyde mixte à structure pérovskite qui inclut plusieurs
éléments métalliques, la solution nébulisée contenant elle-
même ces éléments métalliques ;

20 - l'oxyde mixte à structure pérovskite présente la
formule chimique $La_xMn_yO_3$, ce matériau contenant éventuelle-
ment en outre au moins un élément dopant, x et y étant deux
nombres chacun au moins égal à 0,1 et au plus égal à 1, la
solution nébulisée contenant les éléments lanthane et
manganèse ainsi que les éventuels éléments dopants avec un
rapport molaire du lanthane au manganèse compris entre 1 et
25 4 ;

- la solution nébulisée est une solution aqueuse ;
- la solution nébulisée contient un nitrate de
chaque élément métallique inclus dans la couche mince ;

30 - le gaz porteur est l'argon ;
- la pression P2 du gaz porteur est voisine de la
pression atmosphérique ;

- le gaz injecté continûment dans la chambre à
plasma est un mélange d'oxygène et d'argon ;

35 - on dispose le substrat à une distance de l' rifice
de sortie de la chambre à plasma qui est comprise entre 10
et 20 cm ;

- on maintient 1 substrat à une température prédéterminée comprise entre 300 et 800°C, et d préférence comprise entre 400 et 500°C ;

5 - on fait entrer le gaz porteur chargé d'aérosol dans la chambre à plasma pendant une faible durée à intervalles de temps réguliers, avec une périodicité comprise entre environ 0,1 et environ 12 secondes ;

- la solution est nébulisée par ultrasons ;

10 - le plasma est généré par des ondes électromagnétiques présentant une fréquence comprise entre 10 et 50 MHz ;

- le substrat comprend un matériau constituant un électrolyte solide de pile à combustible ;

15 - après dépôt de la couche mince sur le substrat, on procède à un recuit en maintenant le matériau en couche mince à une température comprise entre 500 et 700°C en présence d'hydrogène et d'argon.

L'invention a également pour objet un dispositif pour la mise en oeuvre d'un procédé tel que défini ci-dessus, ce dispositif comportant une chambre à vide qui
20 communique d'une part avec une chambre à plasma et d'autre part avec une pompe à vide prévue pour maintenir dans la chambre à vide une pression prédéterminée P1, la chambre à plasma communiquant avec une source de gaz pour recevoir un faible débit d'un gaz comportant au moins l'élément oxygène
25 et le dispositif comportant en outre des moyens d'excitation électromagnétiques pour générer un plasma dans la chambre à plasma, la chambre à vide comportant un support pour recevoir le substrat, la chambre à plasma 6 présentant une tuyère convergente débouchant dans la chambre à vide par un
30 orifice de sortie qui présente un diamètre compris entre 2 et 5 mm et qui est disposé en face du substrat, lorsque ce substrat est fixé à son support, caractérisé en ce que :

- la pression prédéterminée P1 est comprise entre 10 et 2 000 Pa (0,1-20 mbar),

35 - la chambre à plasma est reliée par l'intermédiaire d'une vanne à un circuit de gaz porteur qui reçoit un gaz

porteur à une pression P2 supérieure à la pression prédéterminée P1 maintenue dans la chambre à vide et qui communique avec un nébulisateur prévu pour nébuliser une solution contenant au moins l'élément métallique susmentionné en générant un aérosol dans le gaz porteur,

- et la vanne est contrôlée par des moyens de commande prévus pour ouvrir ladite vanne séquentiellement.

Dans des modes de réalisation préférés de ce dispositif, on a recours en outre à l'une ou à l'autre des dispositions suivantes :

- la tuyère convergente de la chambre à plasma incluant au moins une paroi tronconique, cette paroi présentant un angle au sommet compris entre 35 et 80 degrés ;

- le support du substrat est disposé à une distance de la sortie de la chambre à plasma comprise entre 10 et 20 cm ;

- le nébulisateur est un nébulisateur à ultrasons ;

- le dispositif comporte en outre des moyens de chauffage pour maintenir le support du substrat à une température prédéterminée comprise entre 300 et 800°C, et de préférence comprise entre 400 et 500°C ;

- les moyens d'excitation électromagnétiques sont prévus pour émettre dans la chambre à plasma des ondes électromagnétiques présentant une fréquence comprise entre 10 et 50 Mhz ;

- les moyens d'excitation électromagnétiques comportent un émetteur disposé à l'extérieur de la chambre à plasma et séparé axialement de la tuyère convergente par une distance comprise entre 1,5 cm et 5 cm.

L'invention a encore pour objet un matériau de type pérovskite de formule $\text{La}_x\text{Mn}_y\text{O}_3$ comprenant éventuellement en outre au moins un élément dopant, x et y étant chacun deux nombres au moins égal à 0,1 et au plus égal à 1, caractérisé en ce qu'il est susceptible d'être obtenu par un procédé tel que défini ci-dessus, en ce qu'il présente une porosité

compris entre 30 et 40 % et en ce qu'il présente une conductibilité électrique qui est comprise entre 50 et 300 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 850°C et qui varie linéairement entre 550 et 1 000°C.

5 L'invention a enfin pour objet un élément de pile à combustible à électrolyte solide comportant au moins une cathode constituée par le matériau susmentionné, déposé sur un substrat qui comporte ledit électrolyte solide.

10 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront au cours de la description détaillée suivante de deux de ses formes de réalisation, données à titre d'exemples non limitatifs, en regard des dessins joints.

Sur les dessins :

15 - la figure 1 représente schématiquement un exemple de dispositif selon l'invention pour permettre de déposer sur un substrat une couche mince d'un matériau comportant au moins un oxyde métallique,

20 - la figure 2 représente schématiquement un élément de pile à combustible à électrolyte solide dont au moins la cathode peut être réalisée selon l'invention,

- et la figure 3 est un schéma partiel qui représente une variante du dispositif de la figure 1.

25 Le dispositif représenté sur la figure 1 a pour but de déposer sur un substrat 1 une couche mince d'un matériau qui inclut au moins un oxyde d'un élément métallique.

30 Plus spécifiquement, dans l'exemple considéré ici, le matériau en couche mince qui est déposé sur le substrat 1 est un matériau céramique composé d'un oxyde mixte à structure pérovskite, plus particulièrement de formule chimique $\text{La}_x\text{Mn}_y\text{O}_3$, x et y étant deux nombres compris entre 0,1 et 1. Ce matériau peut éventuellement comprendre en outre des éléments dopants tels que Sr, Ca ou Cr. Dans ce qui suit, ce matériau sera appelé LaMnO_3 pour simplifier.

35 Le substrat 1 se présente généralement sous la forme d'une plaque plane relativement mince, dont une seule face

la reçoit 1 couche mince de LaMnO_3 .

Le substrat 1 peut être en tout matériau solide relativement inerte habituellement utilisé pour le dépôt de couches minces. Par exemple, le substrat 1 peut être en quartz, en nickel, ou bien en un matériau constituant un électrolyte solide utilisable dans une pile à combustible à électrolyte solide.

Un exemple d'électrolyte solide pouvant constituer le substrat 1 est constitué de ZrO_2 stabilisé avec Y_2O_3 , notamment à 8 % de Y_2O_3 .

Dans ce cas particulier, comme représenté sur la figure 2, la couche mince de LaMnO_3 peut constituer une cathode 33 poreuse, et la deuxième face 1b du substrat peut être recouverte d'une couche mince en cermet Ni-ZrO_2 qui constitue une anode 34 poreuse. L'ensemble constitué par le substrat 1, la cathode 33 et l'anode 34, constitue alors un élément de pile à combustible à électrolyte solide.

Cet élément de pile à combustible peut utiliser comme combustible un mélange $\text{H}_2\text{-CO}$ qui chemine au sein de l'anode poreuse 34, et comme comburant de l'air ou de l'oxygène qui chemine au sein de la cathode poreuse 33.

Comme représenté sur la figure 1, pour déposer la couche mince de LaMnO_3 sur la face 1a du substrat 1, on fixe ce substrat à un support 2 à l'intérieur d'une chambre à vide 3, seule la face 1a du substrat étant exposée.

Le support 2 peut être par exemple en acier inoxydable, et il incorpore une résistance chauffante 4 et un thermocouple 5 qui est relié à un circuit de commande 6 contrôlant la résistance chauffante.

Le circuit de commande 6 est réglé pour maintenir le substrat 1 à une température prédéterminée qui peut être comprise entre 300 et 800°C, de préférence entre 400 et 500°C, et qui peut être par exemple d'environ 450°C.

La chambre à vide 3 est reliée à une pompe à vide 7 par l'intermédiaire d'un piège à azote liquide 8 et d'un filtre 9, la pompe à vide 7 étant prévue pour maintenir dans

la chambre à vide 3 une pression P2 prédéterminée comprise entre 10 et 2 000 Pa (0,1 et 20 mbar).

La chambre à vide 3 comporte en outre un capteur de pression 10 relié à un circuit de contrôle et d'affichage 11.

Par ailleurs, la chambre à vide 3 communique avec une chambre à plasma 12 qui peut présenter une forme cylindrique de révolution avec un diamètre par exemple égal à environ 4,5 cm.

La chambre à plasma 12 est délimitée latéralement par une paroi cylindrique 13 perméable aux ondes électromagnétiques, cette paroi pouvant être réalisée notamment en "Pyrex" (marque déposée).

De préférence, la paroi 13 se prolonge au-delà de la chambre à plasma 12, et délimite également latéralement la chambre à vide 3, la paroi cylindrique 13 étant obturée à chacune de ses extrémités par des plaques de fermeture 14 et 15 respectivement du côté de la chambre à vide 3 et du côté de la chambre à plasma 12.

La chambre à plasma 13 est séparée de la chambre à vide 3 par une tuyère formée par une paroi 16 sensiblement tronconique, qui converge depuis la chambre à plasma vers la chambre à vide jusqu'à un orifice de sortie 17 qui débouche dans la chambre à vide.

L'orifice de sortie 17 est placé en face du substrat 1, et la distance D entre l'orifice 17 et le substrat 1 peut être de 10 à 20 cm environ.

La paroi tronconique 16 peut présenter un angle au sommet α compris par exemple entre 35 et 80 degrés et de préférence entre 35 et 55 degrés, l'orifice de sortie 17 présentant quant à lui un diamètre compris entre 2 et 5 mm, avantageusement de l'ordre de 3mm.

La chambre à plasma 12 est entourée par un bobinage inductif 18 qui est situé à l'extérieur de cette chambre et qui est relié à un générateur d'ondes radio 19, pour générer dans la chambre à plasma des ondes radio à une fréquence

comprise entre 10 et 50 MHz, cette fréquence pouvant être par exemple de l'ordre de 40 MHz ou de l'ordre de 14 MHz, notamment de 13,56 Mhz.

5 Le bobinage inductif 18 est de préférence séparé de l'entrée de la tuyère 16 par une distance d comprise entre 1,5 et 5 cm, pour garantir un dépôt du matériau sur la plus grande surface possible du substrat.

10 La puissance des ondes électromagnétiques émises par le bobinage 18 peut être par exemple comprise entre 500 et 3 000 watts dans l'exemple particulier considéré ici.

15 Comme il va de soi, l'ensemble constitué par la chambre à vide 3, la chambre à plasma 12 et le bobinage 18 est disposé à l'intérieur d'une cage de Faraday (non représentée) qui a pour but de confiner les rayonnements électromagnétiques émis par le bobinage 18.

20 Eventuellement, le bobinage 18 pourrait être remplacé par un émetteur d'ondes électromagnétiques différent, par exemple un émetteur capacitif constitué par des plaques (non représentées) noyées dans la paroi 13 de la chambre à plasma et soumises à des tensions alternatives par le générateur 19.

25 Comme représenté sur la figure 3, la tuyère 16 pourrait éventuellement être double et consister en deux parois tronconiques convergentes 16a et 16b disposées en série.

30 La première paroi tronconique 16a présente alors un angle au sommet α_1 compris par exemple entre 35 et 80 degrés, et elle converge vers un orifice 17a débouchant dans un espace intermédiaire 35 en amont de la deuxième paroi tronconique 16b.

Cette deuxième paroi tronconique, quant à elle, présente un angle au sommet α_2 compris par exemple entre 35 et 80 degrés, et elle converge vers un orifice 17b qui débouche dans la chambre à vide 3.

35 Dans ce cas, la distance D est comptée entre l'orifice 17b et le substrat 1, et la distance d est comptée

entre l'enroulement inductif 18 et l'entrée de la première paroi tronconique 16a.

5 Eventuellement, un deuxième enroulement inductif 18a, ou un autre émetteur d'ondes électromagnétiques, relié au générateur 19, peut être disposé autour de l'espace intermédiaire 35, à l'extérieur de cet espace.

10 En se référant à nouveau à la figure 1, un faible débit d'un mélange gazeux d'argon et d'oxygène est envoyé en permanence à l'intérieur de la chambre à plasma 12 par l'intermédiaire d'une conduite d'injection 20. Cette conduite 20 est reliée à des réservoirs d'argon 22 et d'oxygène 23 par l'intermédiaire d'un dispositif de contrôle 21 à débitmètres massiques qui maintient les débits d'oxygène et d'argon à des valeurs prédéterminées.

15 Par exemple, le débit d'oxygène peut être maintenu à environ 40 ml/mn et le débit d'argon peut être maintenu à environ 50 ml/mn, ces débits étant donnés dans les conditions normales de température et de pression (101325 Pa, 0°C).

20 Par ailleurs, le dispositif représenté sur la figure 1 comporte en outre un dispositif de nébulisation 24 qui comporte une enceinte de nébulisation 25 remplie d'argon de préférence à une pression P2 voisine de la pression atmosphérique. Au fond de cette enceinte 25 est disposée une réserve 26 d'une solution aqueuse contenant les éléments La et Mn ainsi que les éventuels éléments dopants à déposer.

25 Cette solution peut contenir des nitrates des éléments dopants éventuels, ainsi que du nitrate de lanthane et du nitrate de manganèse.

30 La proportion des nitrates de lanthane et de manganèse est réglée de façon à optimiser le dépôt de la couche mince de LaMnO_3 sur la face la du substrat : le rapport molaire du lanthane au manganèse pourra être compris par exemple entre 1 et 4 pour obtenir une structure pérovskite.

35 La concentration cumulée du lanthane et du manganèse

dans la solution de nitrat peut être par exemple comprise entre $1 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ et $10^4 \mu\text{g}/\text{cm}^3$, avantageusement voisine de $10^4 \mu\text{g}/\text{cm}^3$.

5 Au sein de la réserve de solution 26 est disposé un transducteur à ultrasons 27 qui est relié à un circuit de commande 28 prévu pour faire fonctionner de préférence continûment le transducteur 27. On en génère ainsi des ultrasons au sein de la réserve de solution 26, ce qui provoque l'émission d'un aérosol 29 dans la chambre de
10 nébulisation 25 remplie d'argon.

La chambre de nébulisation 25 communique en permanence avec le réservoir d'argon 22 par l'intermédiaire du dispositif de contrôle 21 à débitmètres massiques, lequel
15 dispositif de contrôle maintient un débit d'argon au plus égal à un débit prédéterminé vers la chambre de nébulisation 25.

Par exemple, ce débit d'argon prédéterminé peut être de 120 ml/mn dans les conditions normales de température et de pression.

20 Par ailleurs, la chambre de nébulisation 25 communique également avec la chambre de plasma 12, par l'intermédiaire d'une vanne 30 électromagnétique contrôlée par un circuit de commande 31 qui est prévu pour ouvrir séquentiellement la vanne 30.

25 La pression P2 qui règne dans la chambre de nébulisation 25 est très supérieure à la pression qui règne dans la chambre à plasma 12, puisque cette chambre à plasma communique avec la chambre à vide 3.

Ainsi, à chaque ouverture de la vanne 30, l'argon chargé d'aérosol qui est contenu dans la chambre de nébuli-
30 sation 25 est entraîné par aspiration dans la chambre à plasma 12, cet effet d'entraînement étant complété par le débit d'argon qui continue à entrer dans la chambre de nébulisation 25 pendant tout la dur' de l'ouverture de la
35 vanne 30.

A titre d'exemple, la vanne 30 peut être ouverte à

int rvalles de temps réguliers, avec une périodicité d'ouverture T comprise entre 0,1 et 12 secondes, notamment environ 10 secondes. Chaque ouverture de la vanne peut durer quelques dixièmes de secondes, notamment environ 0,25 secondes, après quoi la vanne 30 est refermée pour ne s'ouvrir à nouveau qu'après écoulement de la durée T susmentionnée.

L'entrée pulsée de l'aérosol dans le plasma favorise le bon déroulement du dépôt de LaMnO_3 sur le substrat, pour des raisons non complètement expliquées.

Grâce au dispositif qui vient d'être décrit, la vitesse de dépôt de LaMnO_3 sur le substrat 1 peut atteindre 60 à 80 $\mu\text{m/h}$.

Lorsque la position relative entre le substrat 1 et l'orifice de sortie 17 de la chambre à plasma est fixe, le dépôt de LaMnO_3 sur le substrat 1 présente une forme circulaire avec un rayon de l'ordre d'un centimètre, le dépôt étant plus épais au centre du cercle qu'à sa périphérie.

Après dépôt de la couche mince de LaMnO_3 , on arrête le fonctionnement du circuit 19 de façon à ne plus générer de plasma dans la chambre à plasma 12.

On peut ensuite procéder éventuellement à un recuit, en injectant par la conduite 20 un mélange d'argon et d'hydrogène, à partir du réservoir d'argon 22 et d'un réservoir d'hydrogène 32, et par l'intermédiaire du dispositif de contrôle 21 à débitmètres massiques.

Le dispositif de contrôle 21 maintient un rapport de débit sensiblement constant entre l'hydrogène et l'argon, le débit massique d'hydrogène pouvant être par exemple égal à environ 2 fois le débit massique d'argon.

La température du substrat 1 est alors maintenue par la résistance chauffante 4 à une valeur comprise entre 600 et 700°C, avantageusement de l'ordre 650°C.

On procède ainsi à un recuit post-plasma de la couche mince de LaMnO_3 , pendant une durée pouvant être par exemple de 1 h à 2 h, avantageusement d'environ 1 h 30 mn.

On a pu vérifier notamment par analyse aux rayons X que le matériau déposé sur le substrat est bien une pérovskite LaMnO_3 .

5 Ce matériau présente une structure stable dans la plage de 550 à 1000°C, comme on a pu le vérifier par la variation linéaire de sa conductivité électrique dans cette plage.

10 Cette conductivité est de l'ordre de 50 à 300 $\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 850°C ce qui est meilleur que dans les couches minces de LaMnO_3 obtenues par les techniques de l'art antérieur.

La porosité du matériau déposé est comprise entre 30 et 40%, et elle est bien contrôlée.

De plus, la couche mince de LaMnO_3 adhère bien au substrat 1.

15 Eventuellement, on pourrait déposer, grâce à plusieurs dispositifs tels que celui décrit ci-dessus, plusieurs couches minces superposées en utilisant à chaque fois un procédé de dépôt similaire à celui décrit ci-dessus.

20 Par exemple, en répétant trois fois un processus similaire à celui décrit ci-dessus, il serait possible de déposer sur une plaque métallique une couche de cermet Ni-ZrO_2 constituant une anode d'un élément de pile à combustible, puis de déposer sur l'anode une couche d'électrolyte solide, par exemple ZrO_2 stabilisé avec Y_2O_3 , puis de déposer
25 sur l'électrolyte solide une couche de LaMnO_3 comme décrit ci-dessus.

30 Un tel dépôt pourrait être réalisé au moyen d'un système comprenant une batterie de chambres à plasma disposées dans une même chambre à vide, le support du substrat étant déplaçable dans la chambre à vide pour se positionner successivement en face des tuyères respectives des différentes chambres à plasma, de façon à déposer successivement les différentes couches minces.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour déposer sur un substrat (1) une couche mince d'un matériau qui inclut au moins un oxyde d'un élément métallique, ce procédé comprenant les étapes suivantes :

a) placer le substrat (1) dans une chambre à vide (3) qui communique avec une chambre à plasma (12), cette chambre à plasma présentant une tuyère convergente (16) qui débouche dans la chambre à vide par un orifice de sortie (17, 17b) disposé face au substrat, cet orifice de sortie présentant un diamètre compris entre 2 et 5 mm,

b) faire régner dans la chambre à vide (3) une pression P1 comprise entre 10 et 2 000 Pa (0,1 et 20 mbar),

c) injecter continûment dans la chambre à plasma (12) un faible débit d'un gaz comportant au moins l'élément oxygène, et générer un plasma dans ladite chambre à plasma par excitation électromagnétique de ce gaz,

d) nébuliser une solution aqueuse contenant au moins ledit élément métallique, en générant ainsi un aérosol dans un gaz porteur qui présente une pression P2 supérieure à la pression P1 qui règne dans la chambre à vide,

e) et faire entrer séquentiellement par aspiration des quantités prédéterminées du gaz porteur chargé d'aérosol dans la chambre à plasma (12).

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le matériau que l'on dépose sur le substrat est un oxyde mixte à structure pérovskite qui inclut plusieurs éléments métalliques, la solution nébulisée contenant elle-même ces éléments métalliques.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel l'oxyde mixte à structure pérovskite présente la formule chimique $\text{La}_x\text{Mn}_y\text{O}_3$, ce matériau contenant éventuellement en outre au moins un élément dopant, x et y étant deux nombres chacun au moins égal à 0,1 et au plus égal à 1, la solution nébulisée contenant les éléments lanthane et manganèse ainsi

qu les éventuels éléments dopants avec un rapport molaire du lanthane au manganèse compris entre 1 et 4.

5 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la solution nébulisée contient un nitrate de chaque élément métallique inclus dans la couche mince.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le gaz porteur est l'argon.

10 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la pression P2 du gaz porteur est voisine de la pression atmosphérique.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le gaz injecté continûment dans la chambre à plasma (12) est un mélange d'oxygène et d'argon.

15 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel on dispose le substrat (1) à une distance (D) de l'orifice de sortie (17, 17b) de la chambre à plasma qui est comprise entre 10 et 20 cm.

20 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel on maintient le substrat (1) à une température prédéterminée comprise entre 300 et 800°C, et de préférence comprise entre 400 et 500°C.

25 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel on fait entrer le gaz porteur chargé d'aérosol dans la chambre à plasma pendant une faible durée à intervalles de temps réguliers, avec une périodicité comprise entre environ 0,1 et environ 12 secondes.

30 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la solution est nébulisée par ultrasons.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le plasma est généré par des ondes électromagnétiques présentant une fréquence comprise entre 10 et 50 MHz.

35 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le substrat est un matériau

constituant un électrolyte solide de pil à combustible.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, après dépôt de la couche mince sur le substrat, on procède à un recuit en maintenant le matériau en couche mince à une température comprise entre 500 et 700°C en présence d'hydrogène et d'argon.

15. Dispositif pour la mise en oeuvre d'un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour déposer sur un substrat (1) une couche mince d'un matériau qui inclut au moins un oxyde d'un élément métallique, ce dispositif comportant une chambre à vide (3) qui communique d'une part avec une chambre à plasma (12) et d'autre part avec une pompe à vide (7) prévue pour maintenir dans la chambre à vide une pression prédéterminée P1, la chambre à plasma (12) communiquant avec une source de gaz (21, 22, 23) pour recevoir un faible débit d'un gaz comportant au moins l'élément oxygène, et le dispositif comportant en outre des moyens d'excitation électromagnétiques (18, 19) pour générer un plasma dans la chambre à plasma (12), la chambre à vide comportant un support (2) pour recevoir le substrat, la chambre à plasma présentant une tuyère convergente (16) débouchant dans la chambre à vide par un orifice de sortie (17) qui présente un diamètre compris entre 2 et 5 mm et qui est disposé en face du substrat (1), lorsque ce substrat est fixé à son support, caractérisé en ce que :

- la pression prédéterminée P1 est comprise entre 10 et 2 000 Pa (0,1-20 mbar),
- la chambre à plasma (12) est reliée par l'intermédiaire d'une vanne (30) à un circuit de gaz porteur qui reçoit un gaz porteur à une pression P2 supérieure à la pression prédéterminée P1 maintenue dans la chambre à vide et qui communique avec un nébulisateur (24) prévu pour nébuliser une solution contenant au moins l'élément métallique susmentionné en générant un aérosol dans le gaz porteur,
- et la vanne (30) est contrôlée par des moyens de commande (31) prévus pour ouvrir ladite vanne séquentiellement.

ment.

16. Dispositif selon la revendication 15, dans lequel la tuyère convergente (16) de la chambre à plasma inclut au moins une paroi tronconique, cette paroi tronconique présentant un angle au sommet (α , α_1 , α_2) compris entre 35 et 80 degrés.

17. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 15 et 16, dans lequel le support (2) du substrat est disposé à une distance (D) de la sortie (17) de la chambre à plasma comprise entre 10 et 20 centimètres.

18. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, dans lequel le nébulisateur (24) est un nébulisateur à ultrasons.

19. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, comportant en outre des moyens de chauffage (4, 5, 6) pour maintenir le support du substrat à une température prédéterminée comprise entre 300 et 800°C, et de préférence comprise entre 400 et 500°C.

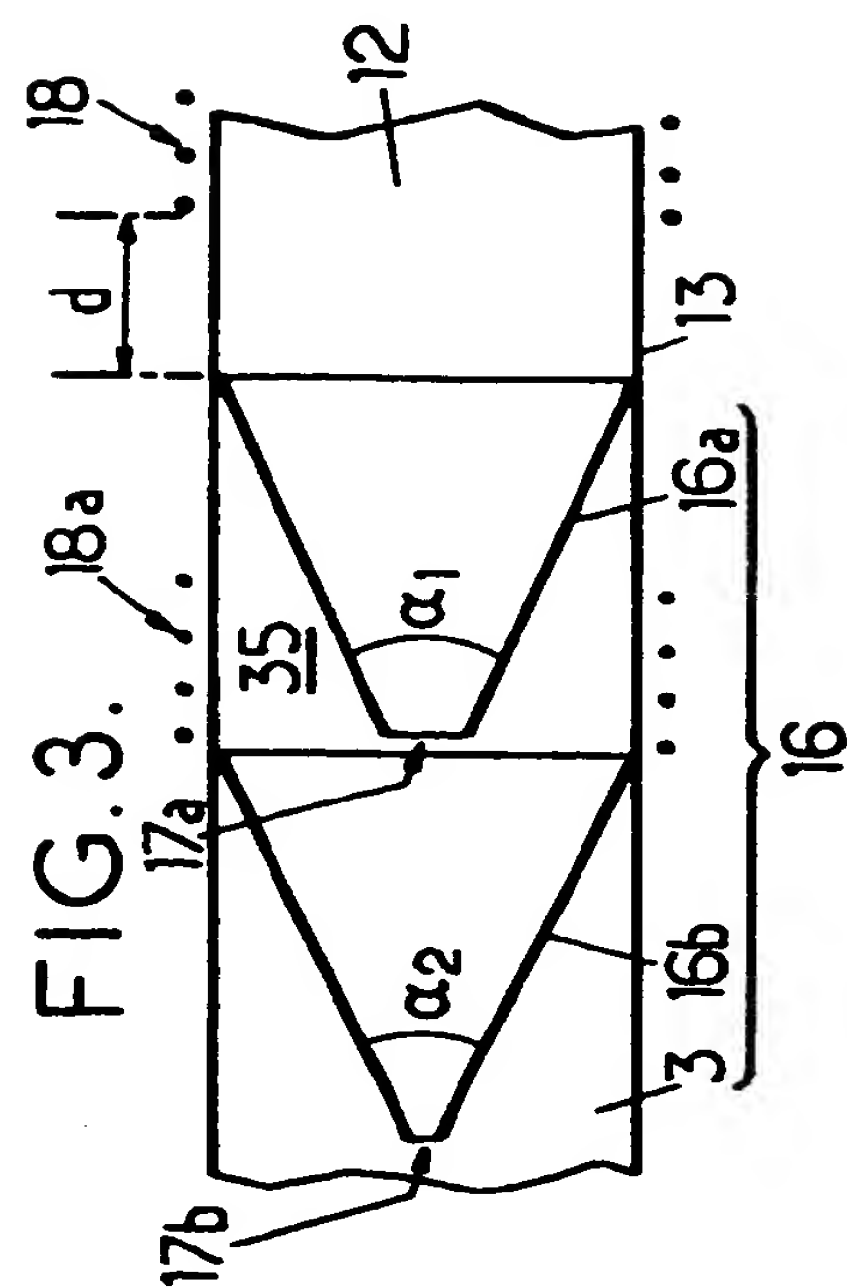
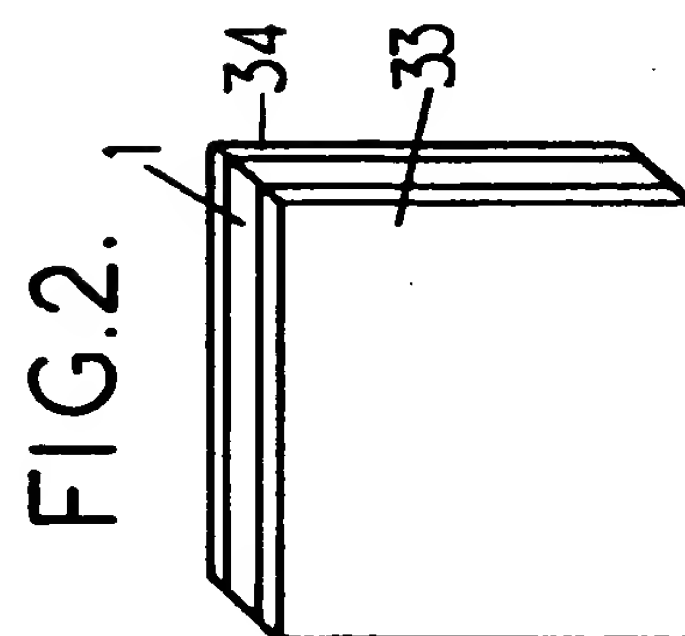
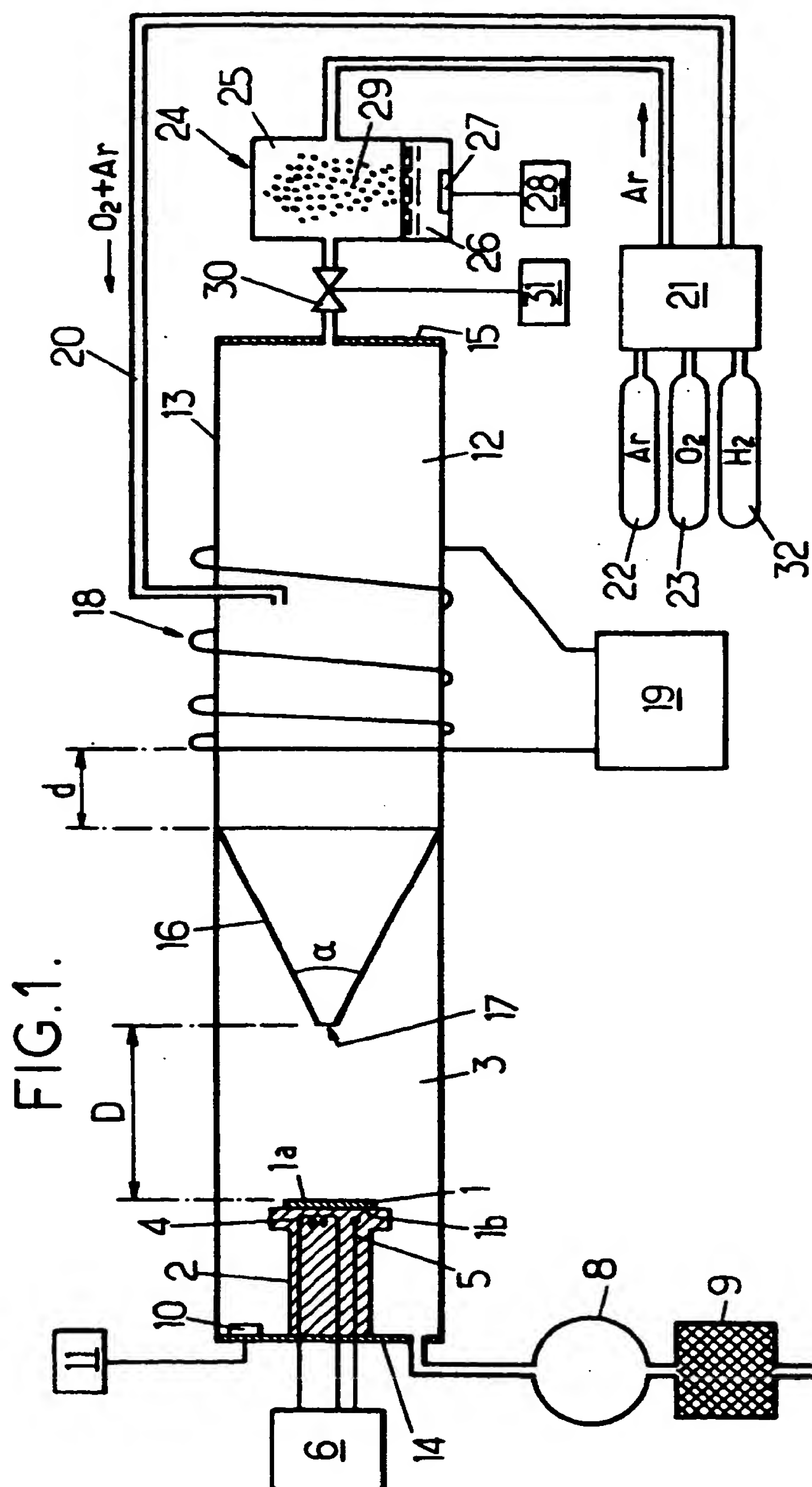
20. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 15 à 19, dans lequel les moyens d'excitation électromagnétiques (18, 19) sont prévus pour émettre dans la chambre à plasma des ondes électromagnétiques présentant une fréquence comprise entre 10 et 50 mégahertz.

21. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 15 à 20, dans lequel les moyens d'excitation électromagnétiques (18, 19) comportent un émetteur (18) disposé à l'extérieur de la chambre à plasma (12) et séparé axialement de la tuyère convergente (16) par une distance (d) comprise entre 1,5 cm et 5 cm.

22. Matériau à structure pérovskite de formule chimique $\text{La}_x\text{Mn}_y\text{O}_3$, comprenant éventuellement en outre au moins un élément dopant, x et y étant chacun deux nombres au moins égal à 0,1 et au plus égal à 1, caractérisé en ce qu'il est susceptible d'être obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, en ce qu'il présente une porosité comprise entre 30 et 40 % et en ce qu'il

présent une conductibilité électrique qui est comprise entre 50 et 300 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 850°C et qui varie linéairement entre 550° et 1 000°C.

- 5 23. Élément de pile à combustible à électrolyte solide, comportant au moins une cathode (33) constituée par un matériau selon la revendication 22, déposée sur un substrat (1) qui comporte ledit électrolyte solide.



INSTITUT NATIONAL

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

FA 510109
FR 9500518

de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	SOLID STATE IONICS, DIFFUSION & REACTIONS, SEPT. 1992, NETHERLANDS, vol. 57, no. 1-2, ISSN 0167-2738, pages 141-145, VAN DIETEN V E J ET AL 'Thin film techniques for solid oxide fuel cells' * page 143, colonne de gauche, ligne 10 - colonne de droite, ligne 22 *	1-23
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014 no. 562 (C-0788) ,13 Décembre 1990 & JP-A-02 243504 (KOBE STEEL LTD) 27 Septembre 1990, * abrégé *	1-21
A	DE-A-38 27 069 (ASEA BROWN BOVERI) 8 Juin 1989 * colonne 2, ligne 22 - ligne 47 *	1-21
A	US-A-5 120 703 (SNYDER ROBERT L ET AL) 9 Juin 1992 * colonne 6, ligne 4 - colonne 7, ligne 42 *	1-21
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014 no. 096 (C-0692) ,22 Février 1990 & JP-A-01 305813 (FUJIKURA LTD;OTHERS: 03) 11 Décembre 1989, * abrégé *	1-21
-/--		
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
		H01M C23C
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
25 Octobre 1995		Ekhult, H
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'un ou de plusieurs revendications ou arrière-plan technologique général : divulgation non-écrite P : document intermédiaire</p> <p>T : théorie en principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

2

EPO FORM 1503 02.92 (P04C11)

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	PROCEEDINGS OF THE THIRD INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SOLID OXIDE FUEL CELLS, HONOLULU, HI, USA, 16-21 MAY 1993, 1993, PENNINGTON, NJ, USA, ELECTROCHEM. SOC, USA, pages 213-219, YAMADA H ET AL 'Thermal expansion coefficient and electrical conductivity of Mn-based Perovskite-type oxides' * figure 3 *	22,23
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018 no. 345 (E-1571) ,29 Juin 1994 & JP-A-06 089736 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 29 Mars 1994, * abrégé * -----	22,23
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
25 Octobre 1995		Ekhult, H
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire		
T : théorie en principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons A : membre de la même famille, document correspondant		

2
EPO FORM 1503 (01.92) (POCL)